

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-087652

(43)Date of publication of application : 31.03.1997

(51)Int.Cl.

C10M169/06
C10M115/08
// (C10M169/06
C10M115:08
C10M129:76
C10M129:16)
C10N 10:02
C10N 30:00
C10N 30:06
C10N 40:02
C10N 40:34
C10N 50:10

(21)Application number : 07-242240

(71)Applicant : KYODO YUSHI KK
NIPPON STEEL CORP
NIPPON STEEL CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 21.09.1995

(72)Inventor : ENDO TOSHIKI
SATO YUICHIRO
ONO SATOSHI
AZUMA YOSHIKI
NAGANO KATSUMI

(54) WATER-RESISTANT GREASE COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a water resistant lubricating grease excellent in adhesive properties, sealing properties in a circumstance where much water exists and capable of retaining excellent lubrication for a long time.

SOLUTION: This grease comprises a diurea compound, as a thickening agent, expressed by the following general formula and 0.1-10wt.% of a surface active agent having HLB of 3-14. In the formula R1-NHCONH-R2-NHCONH-R3, R2 is a 6-15C aromatic hydrocarbon, R1 and R3 are each a 6-12C aromatic hydrocarbon or a 8-20C alkyl and the ratio of aromatic hydrocarbon group in R1 and R3 is 40-100mol%.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 02.09.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 30.07.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3280548

[Date of registration] 22.02.2002

[Number of appeal against examiner's decision] 2001-15213

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 29.08.2001

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-87652

(43) 公開日 平成9年(1997)3月31日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 1 0 M 169/06			C 1 0 M 169/06	
115/08			115/08	
// (C 1 0 M 169/06				
115:08				
129:76				

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平7-242240	(71) 出願人	592038317 協同油脂株式会社 東京都中央区銀座2丁目16番7号
(22) 出願日	平成7年(1995)9月21日	(71) 出願人	000006655 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号
		(71) 出願人	000006644 新日鐵化学株式会社 東京都中央区新川二丁目31番1号
		(72) 発明者	遠藤 敏明 神奈川県藤沢市石川499番地1
		(74) 代理人	弁理士 中村 稔 (外6名)

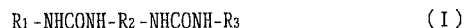
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐水性グリース組成物

(57) 【要約】

【課題】 多量の水が存在する環境下でも付着性、シール性に優れ、漏洩が少なく、良好な潤滑が長期間維持できる耐水性グリース組成物を提供すること。

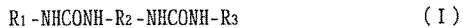
【解決手段】 下記の一般式 (I) で表されるジウレア化合物を増ちょう剤としたグリースに、HLBが3~14の界面活性剤を0.1~10重量%含有させたことを特徴とする耐水性グリース組成物。



式中、 R_2 は、炭素原子数6~15の芳香族炭化水素基、 R_1 および R_3 は、炭素原子数6~12の芳香族炭化水素基または炭素原子数8~20のアルキル基を示し、 R_1 および R_3 中に占める芳香族炭化水素基の割合は、40~100モル%である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の一般式（I）で表されるジウレア化合物を増ちょう剤としたグリースに、HLBが3～14の界面活性剤を0.1～10重量%含有させたことを特徴とする耐水性グリース組成物。



式中、R₂ は、炭素原子数6～15の芳香族炭化水素基、R₁ およびR₃ は、炭素原子数6～12の芳香族炭化水素基または炭素原子数8～20のアルキル基を示し、R₁ およびR₃ 中に占める芳香族炭化水素基の割合は、40～100モル%である。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、製鉄設備の熱間圧延機のワークロール軸受などに代表される多量の冷却水がかかる潤滑部に使用する潤滑グリース組成物に関するものである。

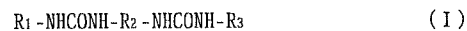
【従来の技術】従来、このような多量の冷却水に暴露される環境下で使用されるグリースは、含水時の剪断安定性に優れていることが要求される。しかしながら、従来の含水剪断安定性に優れているとされるグリースでも、熱間圧延機のワークロール軸受などでは、水があまりにも多量であり、グリースの軟化や漏洩が完全に解決されるまでには至らなかった。また、軸受にはスミアリングと呼ばれる異常摩耗が多く認められ、規定時間前に廃棄処分となる軸受も多数ある。このスミアリングの発生は、潤滑面で油膜が形成されず、水膜による潤滑が行われているためであると考えられる。

【0002】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明の目的の1つは、付着性およびシール性に優れ、多量の水がかかっても漏洩しにくいグリースを提供することである。本発明のもう1つの目的は、水がグリース中に混入してきても、潤滑面には水膜を形成させず、油膜による良好な潤滑を維持するグリースを提供することである。

【0003】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記の一般式（I）で表されるジウレア化合物を増ちょう剤としたグリースに、HLBが3～14の界面活性剤を0.1～10重量%含有させたことを特徴とする耐水性グリース組成物である。



式中、R₂ は、炭素原子数6～15の芳香族炭化水素基、R₁ およびR₃ は、炭素原子数6～12の芳香族炭化水素基または炭素原子数8～20のアルキル基を示し、R₁ およびR₃ 中に占める芳香族炭化水素基の割合は、40～100モル%である。

【0004】

【発明の実施の形態】本発明のグリース組成物の増ちょう剤である一般式（I）で表されるジウレア化合物は、

通常、ジイソシアネートとモノアミンの反応で得られるものである。一般に、このジウレア化合物を増ちょう剤としたグリースは、R₁ およびR₃ で示される末端基中に占める芳香族炭化水素の割合が高い方が付着性やシール性に優れ、脂肪族炭化水素の割合が増加すると逆に流動性が増加することが知られている。本発明は、このジウレア化合物のR₁ およびR₃ で示される末端基中に占める芳香族炭化水素基の割合を40～100モル%とすることにより、付着性およびシール性の優れたグリースとしたことを特徴とするものである。ここで、芳香族炭化水素基の割合が40モル%未満では、流動性が大きくなりすぎて、グリースの漏洩が大きくなり好ましくない。この理由のため、特に好ましくは芳香族炭化水素基の割合は50～100モル%である。

【0005】一般式（I）で表されるジウレア化合物は、ジイソシアネートとモノアミンの反応により得られるが、使用されるジイソシアネートとしては、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、ナフチレン-1, 5-ジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネートおよびこれらの混合物が挙げられる。また、モノアミンとしては、アニリン、ベンジルアミン、トルイジン、クロロアニリン等の芳香族アミンおよびオクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ウンデシルアミン、ドデシルアミン、トリデシルアミン、テトラデシルアミン、ペンタデシルアミン、ヘキサデシルアミン、ヘプタデシルアミン、オクタデシルアミン、ノナデシルアミン、エイコデシルアミン等の脂肪族アミンが挙げられる。

【0006】また、本発明のグリース組成物において、界面活性剤は、水がグリース中に混入した場合、この水を速やかにグリース中に微小粒子として取り込み、その結果、水による潤滑膜を形成させることなく、油膜による良好な潤滑を長期間維持できる。ここで、界面活性剤のHLBを3～14としたのは、界面活性剤がグリースの基油中に溶解すること、かつ水を微小粒子として油中に取り込むことが必要なためである。HLBが3未満では、水を取り込むことができず、14を超えると基油に不溶となる。また、HLBが高くなると基油に溶解しにくくなるが、水を取り込む速度や能力が高くなる。このような理由から、界面活性剤のHLBは6～14が特に好ましい。

【0007】また、この界面活性剤の添加量が、0.1重量%以下では、水を取り込む効果が小さく、10重量%以上では水を取り込みすぎ、グリースの体積増加による漏洩などの別の問題が生じてしまうおそれがある。このため、界面活性剤の添加量は0.1～5重量%が特に好ましい。本発明の界面活性剤は、HLBが3～14の範囲内にあるものであれば、現在知られているアニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤などのイ

オン界面活性剤およびノニオン界面活性剤の全ての種類が使用可能である。また、本発明の基油としては、グリースの基油として使用可能なものであれば鉱物油、合成油の別なく使用でき、特に限定されない。例えば鉱物油としては、パラフィン系鉱油、ナフテン系鉱油などが挙げられ、合成油としては、ジエステルやポリオールエステル等に代表されるエステル系合成油、ポリ(α-オレフィン)に代表される合成炭化水素油、アルキルジフェニルエーテルに代表されるフェニルエーテル系合成油、ジメチルシリコンに代表されるシリコン油等が挙げられる。本発明のグリース組成物には、必要に応じて、酸化防止剤、錆止め剤、金属腐食防止剤、油性剤、耐摩耗剤、極圧剤、固体潤滑剤等の添加剤を添加することができる。

【0008】本発明の耐水性グリースの増ちょう剤はウレ化合物とした。このウレ系増ちょう剤は、石けん系増ちょう剤と異なり、親水性の極性基を有しておらず、また分子間力では最も強い水素結合による結晶構造を有しているため、耐水性に優れている。また、本発明による末端基が芳香族基主体のジウレ系増ちょう剤は、他のウレ系増ちょう剤に比べ、同一の硬さのグリースにするとときの増ちょう剤量を多く必要とする。グリースは、液体である基油と固体である増ちょう剤の混合物である。増ちょう剤の含有量が少ないと、液体としての性質がグリースに大きく反映して流動性が高くなり、付着性に劣るグリースとなる。したがって、本発明のグリースは、液体的性質をグリースに反映させることが少なく、付着性に優れたグリースとなり得る。

【0009】また、本発明のグリース組成物は、HLBが3~14の界面活性剤を0.1~10重量%含有し、水がグリース中に混入した場合、この水を速やかにグリース中に微小粒子として取り込む。油中に溶解した界面活性剤が、水を微小粒子として油中に取り込むことは、既知であるが、本発明の特徴は、この界面活性剤を添加するグリースが、上述の末端基が芳香族基主体のジウレ系増ちょう剤のグリースであるという点にある。上述のようにこの種のグリースは、多量の水が存在する環境下でも付着性、シール性に優れる。このためグリースは、漏洩、流出することが少なく、水の侵入も僅かな量に抑制できる。そして、本発明の界面活性剤の作用により、水をグリース中に微小粒子として取り込むことができる。しかし、末端基が芳香族主体のジウレ以外の増ちょう剤のグリースでは、水により、グリースが漏洩、流出して、水を取り込む能力が著しく低下したり、潤滑剤不足により潤滑不良を引き起こしたりする。

【0010】

【実施例】以下、本発明を実施例および比較例により、具体的に説明する。なお、実施例、比較例のグリースは、表1に示すベースグリースに、表1に示す界面活性剤を添加し、3本のロールミルで混練し製造した。なお

比較例1のグリースには、界面活性剤を添加しなかった。また、表1中のグリースは、全て40℃の動粘度が130mm²/sのパラフィン系鉱油を基油として使用し、ちょう度は、NLGI No.1 グレードとした。この中で、増ちょう剤がジウレアで示されるものは、末端基が芳香族基となる原料アミンとしてp-トルイジンを使用し、脂肪族基となる原料アミンとしてn-オクチルアミンを使用した。また、ジイソシアネートはジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネートを使用した。具体的には、反応容器に、基油半量と、表1に示されるモノアミン全量を入れ、70~80℃に加熱した。別容器に基油の半量とジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネートを入れ、70~80℃に加熱し、これを反応容器に加え、攪拌した。約30分間この状態で攪拌を続け、反応を充分行った後、170~180℃まで昇温し、この温度に30分間保持した。これを冷却したものをベースグリースとした。

【0011】これらの実施例、比較例で示されるグリースの耐水性は、図1に示すK60C耐水試験機で評価した。このK60C耐水試験機は、JIS K2220 5.12に規定される水洗耐水度試験機を大型にしたような試験機であり、試験軸受は内径60φの22312Bを使用している。この軸受に被験グリースを塗布し、試験機に組み込み、内輪側に1mmのすき間のあるシール板を取り付ける。軸受を下記に示す条件で回転させながら水を噴霧し、試験後の重量変化から、グリース漏洩量、吸水量を求めるものである。なお、本試験では条件を厳しくする目的で、噴射水の水温は80℃とし、8時間という長時間にわたって噴射を続けた。また、水がどれだけ微細な粒子で分散しているかを確認するため、試験後のグリースを採取し、光学顕微鏡で吸水した水の粒子径を観察、測定した。

【0012】K60C耐水試験条件

試験軸受： 22312B

グリース充填量： 50g

回転数： 500 rpm

試験時間： 8時間

噴射水温： 80℃

噴射水量： 600 ml/min

【0013】実施例に示される通り、本発明のグリースは、漏洩量が少なく良好な付着、残存性を示し、水も非常に小さな粒子径として取り込んでいた。一方、比較例1は末端基が芳香族基主体のジウレ系増ちょう剤を使用しているが、界面活性剤を含有していないため、取り込んだ水の粒子系が大きなものとなった。このことは潤滑性に悪影響が出ること示唆するものである。また、比較例2および3は、HLBが各々3未満および14を超える界面活性剤を使用しているが、各々水の溶解性不足および界面活性剤自体の油中への不溶のため、いずれも取り込んだ水の粒子径が大きなものとなった。比較例

4～6は、芳香族基主体の末端基を有する本発明のジウレア以外の増ちょう剤を使用した例である。いずれもグリースの漏洩量が非常に多く、残存グリースは少ないものとなった。このことは、潤滑剤欠乏による潤滑不良を示唆するものである。また、比較例4～6は、本発明に使用される特定のHLBを有する界面活性剤を含有しているが、水の粒子径は小さなものとはならなかった。これは、基グリースの漏洩による絶対量の不足のため、水を取り込む能力が著しく低下したためであると考えられ

る。

【0014】

【発明の効果】本発明のグリースは、多量の水が存在する環境下でも付着性、シール性に優れ漏洩が少なく、かつ混入した水も小さな粒径で取り込まれるため、良好な潤滑が長期間維持できる。

【0015】

【表1】

表1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
増ちょう剤 種類	DU	DU	DU	DU	DU
ジウレアの末端基 (芳香族：脂肪族)	(10:0)	(7:3)	(5:5)	(5:5)	(4:6)
界面活性剤 種類	(1)	(2)	(3)	(4)	(3)
HLB	3.2	6.7	10.5	13.2	10.5
含有量 %	5.0	2.0	1.0	1.0	0.5
K60C耐水試験					
漏洩量 %	4.8	4.8	5.3	5.5	8.8
吸水量 %	15.1	17.8	17.1	18.0	18.5
水粒子径 μm	1～2	1>	1>	1>	1>

【0016】

【表2】

表1 (つづき)

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
増ちょう剤 種類	DU	DU	DU	DU	(6)	複合リ チウム
ジウレアの末端基 (芳香族：脂肪族)	(7:3)	(7:3)	(7:3)	(2:8)	(一)	(一)
界面活性剤 種類	—	(5)	(3)	(3)	(3)	(3)
HLB	—	2.0	14.5	10.5	10.5	10.5
含有量 %	—	5.0	1.0	1.0	1.0	1.0
K60C耐水試験						
漏洩量 %	4.8	4.8	5.5	62.0	74.8	47.5
吸水量 %	11.0	11.4	17.1	34.6	42.0	30.5
水粒子径 μm	10～30	10～30	10～30	10～30	20～50	10～30

【0017】 DU：ジウレア

- (1)：グリセリンモノジステアレート
 (2)：ソルビタンモノパルミテート
 (3)：ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル
 (4)：ポリオキシエチレンアルキルエーテル

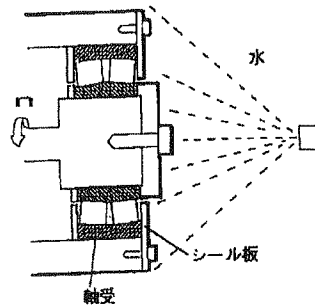
(5)：ソルビタントリスステアレート

40 (6)：リチウム12ヒドロキシステアレート

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のグリース組成物の耐水性試験方法の概略を示す図面である。

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 1 0 M 129:16)

C 1 0 N 10:02

30:00

30:06

40:02

40:34

50:10

(72) 発明者 佐藤 優一郎

神奈川県藤沢市辻堂太平台1丁目11番地14

(72) 発明者 四阿 佳昭

愛知県東海市東海町5-3 新日本製鐵株

式会社名古屋製鐵所内

(72) 発明者 小野 聡

愛知県東海市東海町5-3 新日本製鐵株

式会社名古屋製鐵所内

(72) 発明者 長野 克己

愛知県知多市つつじが丘4丁目4番地の12